

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 09 FEB 2004

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 50 062.2

**Anmeldetag:**

25. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur racemoselektiven Darstellung von ver-  
brückten Metallocenkomplexen mit unsubstituierten  
oder 2-substituierten Indenylliganden

**IPC:**

C 07 F, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

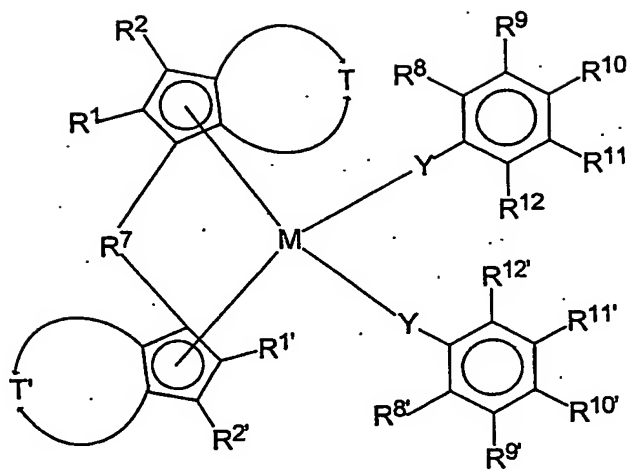
*Weller*

---

"Verfahren zur racemoselektiven Darstellung von verbrückten Metallocenkomplexen  
mit unsubstituierten oder 2-substituierten Indenylliganden"

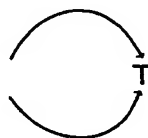
---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von racemischen  
Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I)

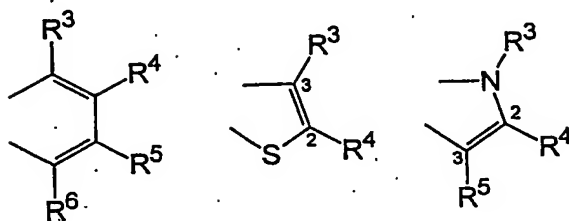


(I)

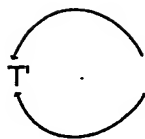
worin



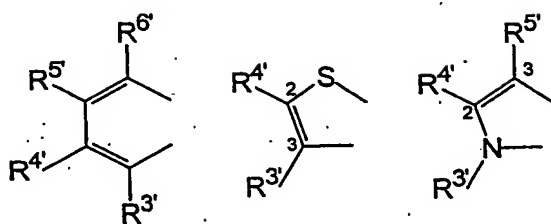
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{11'}$

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $-OR^{13}$ ,  $-SR^{13}$ ,  $-N(R^{13})_2$ ,  $-P(R^{13})_2$ , oder  $Si(R^{13})_3$  mit

$R^{13}$

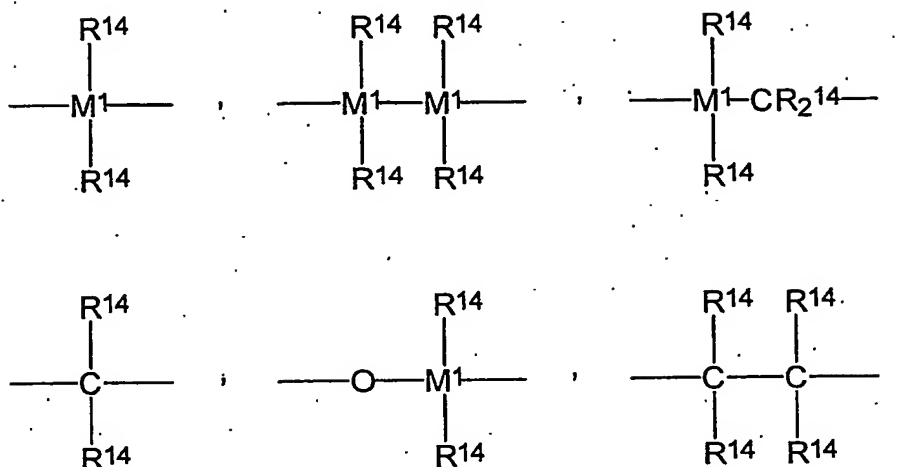
gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

$R^8, R^{12}, R^{8'}, R^{12'}$

gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,

Y

gleich oder verschieden



= BR<sup>14</sup>, = AIR<sup>14</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>14</sup>, = CO,  
 = PR<sup>14</sup> oder = P(O)R<sup>14</sup> ist,

wobei

R<sup>14</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M<sup>1</sup>

Silicium, Germanium oder Zinn ist,

R<sup>7</sup>

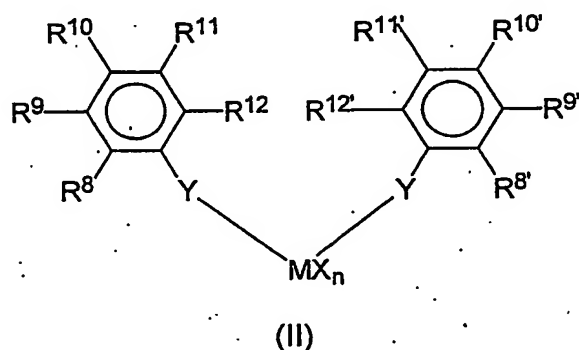
eine Gruppierung -[Z(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)]<sub>m</sub>- ist, in der

Z gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

$R^{15}, R^{16}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl

m für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht, und

durch Umsetzen eines Übergangsmetallkomplexes der Formel (II)

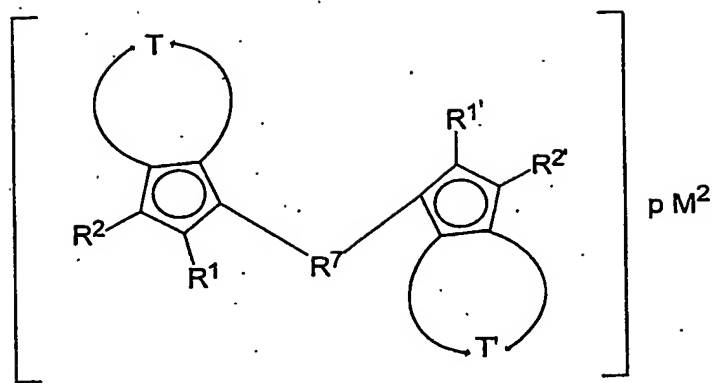


mit

X

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $-OR^{17}$  oder  $-NR^{17}_2$ , mit  $R^{17}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

mit Cyclopentadienylderivaten der Formel (III)



mit

$M^2$

wobei

p

ein Alkali- oder Erdalkalimetallion,

1. ist wenn  $M^2$  ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn  $M^2$  ein Alkalimetallion ist,

und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von  $-78$  bis  $+250^\circ\text{C}$ .

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung entsprechende racemische Metallocenkomplexe gemäß Formel (I) und die Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen gemäß Formel (I) als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder als Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

Neben der stereospezifischen Olefinpolymerisation bietet in zunehmendem Maße die enantioselektive organische Synthese interessante Anwendungsmöglichkeiten für chirale Metallocenkomplexe von Metallen der III. – VI. Nebengruppe des

Periodensystems der Elemente. Beispielhaft seien hier enantioselektive Hydrierungen prochiraler Substrate genannt, beispielsweise prochiraler Olefine, wie in R. Waymouth, P. Pino, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), S. 4911–4914 beschrieben, oder prochiraler Ketone, Imine und Oxime, wie in der WO 92/9545 beschrieben. Weiterhin seien genannt die Herstellung optisch aktiver Alkene durch enantioselektive Oligomerisation, wie in W. Kaminsky et al., Angew. Chem. 101 (1989), S. 1304–1306 beschrieben, sowie die enantioselektive Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadienen, wie in R. Waymouth, G. Coates, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991), S. 6270 – 6271 beschrieben.

Die genannten Anwendungen erfordern im allgemeinen den Einsatz eines Metallocenkomplexes in seiner racemischen Form, d.h. ohne meso-Verbindungen. Von dem bei der Metallocensynthese des Standes der Technik anfallenden Diastereomergemisch (rac- u. meso-Form) muss zunächst die meso-Form abgetrennt werden. Da die meso-Form verworfen werden muss, ist die Ausbeute an racemischem Metallocenkomplex gering.

In der Vergangenheit wurde daher versucht racemoselektive Synthesen von ansa-Metallocenen zu entwickeln. Ein wesentlicher Schritt bei racemoselektiven Synthesen von ansa-Metallocenen verläuft über die Zwischenstufe eines ansa-Metallocenbisphenolates oder eines ansa-Metallocenbiphenolates. Entsprechende Syntheserouten allgemeiner Art sind beispielsweise in der WO 99/15538 sowie in der DE 10030638 beschrieben.

Trotz der erzielten Fortschritte wurde ein generell anwendbares Reaktionsschema für die racemoselektive Synthese von ansa-Metallocenen bisher nicht gefunden. Bei der Syntheseroute über die Zwischenstufe der ansa-Metallocenbisphenolate ist die Racemoselektivität des Synthesewegs oft vom Substitutionsmuster des verwendeten



Bisindenylliganden abhängig. So sind meist lediglich mit in 2-Stellung des verbrückten Bisindenylliganden substituierten Derivaten die entsprechenden ansa-Metallocenbisphenolatzwischenstufen racemoselektiv erhältlich. Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt werden zu wollen, wird angenommen, dass der Reaktionspfad möglicherweise über einen kinetisch kontrollierten Mechanismus erfolgt, bei dem zwei verschiedene diastereomere Übergangszustände gebildet werden, welche unterschiedliche Energie besitzen, so dass die beiden Isomere, nämlich die meso-Form und die Racematform in verschiedenen Mengen gebildet werden.

Gemeinsam ist den Syntheserouten über die entsprechenden ansa-Metallocenbisphenolatzwischenstufen, dass die Bisphenolatkomplexe, sobald gebildet, thermisch stabil sind, so dass bei der Abspaltung der Phenolathilfsliganden keine Isomerisierung zwischen rac- und meso-Form mehr auftritt.

Ein Nachteil der bekannten Syntheseverfahren mit den üblicherweise verwendeten mehrfach alkylsubstituierten Bi(s)phenolat-Hilfsliganden liegt in der relativ hohen Löslichkeit dieser zumeist unpolaren Komplexe in den üblicherweise verwendeten aromatischen Lösungsmitteln, welche eine Isolierung des Komplexes durch Kristallisation in reiner Form beträchtlich erschweren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, unter Überwindung der Nachteile des Standes der Technik, ein Verfahren zur selektiven Herstellung von racemischen praktisch (NMR-Messgenauigkeit) mesoisomerfreien Metallocenkomplexen zu finden.

Insbesondere war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein racemoselektives Syntheseverfahren für Metallocenkomplexe zu finden, welches auf einfache und kostengünstige Weise zu in reiner Form isolierbaren Endprodukten führt.

Eine weitere Aufgabe war es, racemische Metallocenkomplexe zu finden, welche entweder direkt als oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die nach Modifizierung, beispielsweise nach der Substitution eines "Hilfsliganden", als, oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese verwendet werden können.

Dem gemäß wurde das in den Patentansprüchen definierte Verfahren, die daraus resultierenden racemischen Metallocenkomplexe (I), sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder in Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese gefunden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die racemoselektive Synthese von Metallocenkomplexen gut gelingt, wenn Phenolatliganden und analoge Derivate verwendet werden, die in den 2,6-Positionen des aromatischen Rings alkylsubstituiert sind. Die Synthese verläuft bereits mit einfachen Methylsubstituenten in den 2,6-Positionen mit hohen rac:meso-Verhältnissen. Besonders vorteilhaft ist, dass nach dem erfindungsgemäße Herstellungsverfahren durch Einführung beispielsweise polarer Substituenten in 4-Position des Phenolatliganden (oder dessen Analoga) die Löslichkeit der Metallocenkomplexe signifikant verändert werden kann, so dass deren Isolierung einfacher und in höherer Ausbeute erfolgen kann.

Es hat sich ferner gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren ohne Isolierung von Zwischenstufen, in einem sogenannten "Eintopfverfahren", ausgehend von den Cyclopentadienderivaten durchgeführt werden kann, wobei das Verfahren racemoselektiv mit hohen Gesamtausbeuten verläuft. Insbesondere bevorzugt ist es deshalb, wenn das erfindungsgemäße Verfahren ausgehend vom von den Cyclopentadienderivaten ohne Isolierung von Zwischenstufen nach den einzelnen Verfahrensschritten durchgeführt wird.

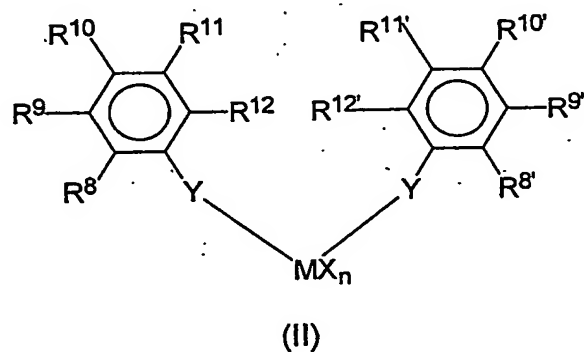
Die Begriffe "meso-Form", "Racemat" und somit auch "Enantiomere" in Verbindung mit Metallocenkomplexen sind bekannt und beispielsweise in Rheingold et al., Organometallics 11 (1992), S. 1869 – 1876 definiert.

Der Begriff "praktisch meso-frei" wird hier so verstanden, dass mehr als 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, einer Verbindung in Form des Racemats vorliegen, besonders bevorzugt mindestens 95 %.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind, wenn von Phenolaten (oder deren analogen Derivaten) die Rede ist, alle erfindungsgemäß beanspruchten Phenolatliganden und deren analoge Derivate gemeint, in welchen statt des Phenolsauerstoffs andere Elemente oder Gruppen, wie als Y definiert, vorliegen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Metallocenbisphenolatkomplexe mit einfachen Alkylsubstituenten in 2- und 6-Position des Phenolatliganden in hohen rac-Überschüssen zu deutlich leichter isolier- und kristallisierbaren Produkten führen, unabhängig davon, ob der üblicherweise verwendete Bisindenylligand oder dessen Derivate in der 2-Position des Indenyls substituiert sind oder nicht.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten verbrückten Übergangsmetallkomplexe haben die allgemeine Formel (II)



mit  
M

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

$R^9, R^{10}, R^{11}, R^9, R^{10}, R^{11}$

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $-OR^{13}$ ,  $-SR^{13}$ ,  $-N(R^{13})_2$ ,  $-P(R^{13})_2$ , oder  $Si(R^{13})_3$  mit

$R^{13}$

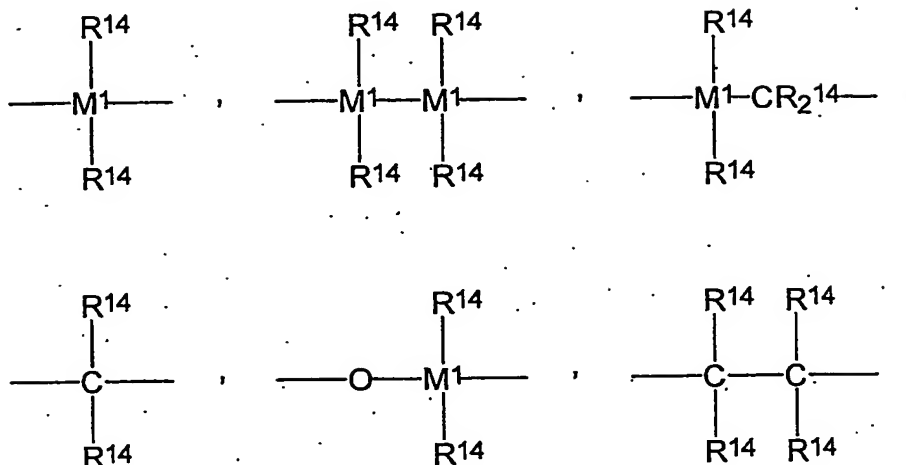
gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

$R^8, R^{12}, R^8, R^{12}$

gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,

Y

gleich oder verschieden



= BR<sup>14</sup>, = AlR<sup>14</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>14</sup>, = CO,  
= PR<sup>14</sup> oder = P(O)R<sup>14</sup> ist,

wobei

R<sup>14</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M<sup>1</sup>

Silicium, Germanium oder Zinn ist, und

X

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>17</sup> oder -NR<sup>17</sup><sub>2</sub>, mit R<sup>17</sup> gleich oder

verschieden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, und  
n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht.

Bevorzugte Metalle M sind Titan, Zirkonium und Hafnium, insbesondere Zirkonium.

Gut geeignete Substituenten X sind Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, weiterhin  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, vorzugsweise tert.-Butyl. Außerdem gut geeignet als Substituenten X sind Alkoholate  $-OR^9$  oder Amide  $-N(R^9)_2$  mit  $R^9$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest. Derartige Reste X sind beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, tert.-Butyl, Phenyl, Naphthyl, p-Tolyl, Benzyl, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl.

Die Substituenten  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $-OR^{13}$ ,  $-SR^{13}$ ,  $-N(R^{13})_2$ ,  $-P(R^{13})_2$  oder  $-Si(R^{13})_3$ , mit  $R^{13}$ , gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl.

Ferner können die Substituenten  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl sein, oder auch  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie

$\text{Si}(\text{R}^{13})_3$  mit  $\text{R}^{13}$  gleich oder verschieden  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatomhaltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Bevorzugte Substituenten  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^{12}$  sind, unabhängig voneinander,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, vorzugsweise einfach Methyl. Besonders bevorzugt ist es, wenn alle Substituenten  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^{12}$  gleich sind und für Methyl stehen.

In bevorzugten Ausführungsformen sind sowohl  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^{12}$ , als auch  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{10}$  in Formel (I) und (II) gleich Methyl, insbesondere bevorzugt mit Y gleich -O-, gleichbedeutend mit der Verwendung von 2,4,6-Trimethylphenol als Liganden in Formel (II). Daneben ist auch die Verwendung von 2,6-Dimethylphenol erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Substituenten  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{10}$  können zur Veränderung der Löslichkeit der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden Metallocenkomplexe (I) breit variiert werden, und sind erfindungsgemäß gleich oder verschieden Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, Alkoholate  $-\text{OR}^{13}$ , Thiolate  $-\text{SR}^{13}$ , Amine  $-\text{N}(\text{R}^{13})_2$ ,  $-\text{P}(\text{R}^{13})_2$ , oder  $\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ , mit  $\text{R}^{13}$ , gleich oder verschieden,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl, insbesondere auch 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Ferner kann  $\text{R}^{13}$  auch für halogensubstituierte Alkyl- oder

Cycloalkylreste stehen, beispielsweise Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, oder Heptafluorisopropyl-.

Der Fachmann wird für die Substituenten  $R^{10}$  und  $R^{10'}$  Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aromatische Gruppen wählen, um die Löslichkeit der Metallocenkomplexe (I) in unpolaren Lösungsmitteln zu erhöhen, und er wird polare Substituenten  $R^{10}$  und  $R^{10'}$ , beispielsweise Halogen, Alkoholate, Thiolate, Amine und dergleichen wählen, um die Löslichkeit der Komplexe (I) in unpolaren Lösungsmitteln zu verringern.

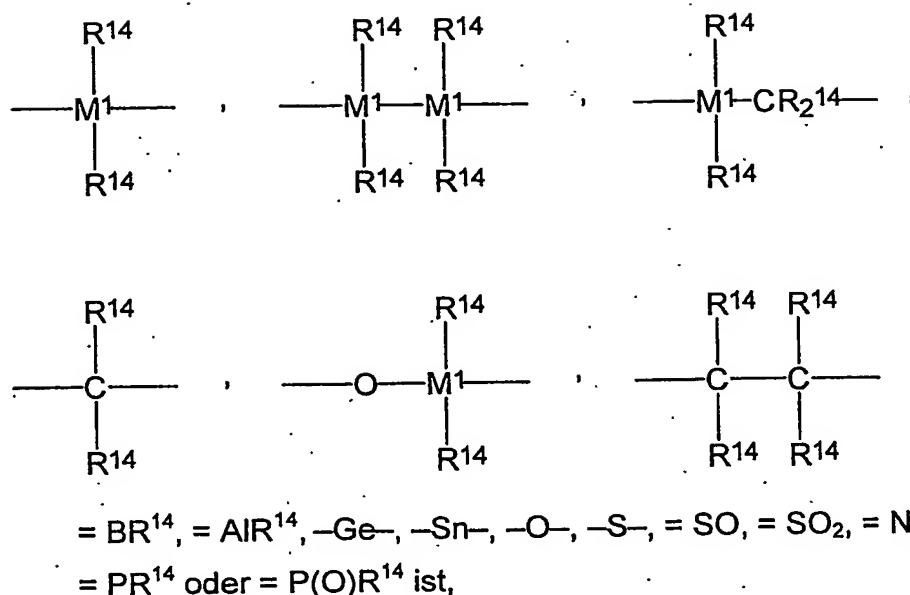
Bevorzugt im letzteren Fall sind  $R^{10}$  und  $R^{10'}$  gleich Halogene wie Chlor oder Brom, Alkoholate  $-OR^{13}$ , Thiolate  $-SR^{13}$ , oder Amine  $-N(R^{13})_2$ , mit  $R^{13}$  gleich Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Norbornyl.

Ganz besonders bevorzugt ist  $R^{13}$  gleich Methyl. Insbesondere bevorzugt sind  $R^{10}$  und  $R^{10'}$  in Formel (II) Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert-Butyloxy, Cyclopropoxy oder Cyclohexyloxy.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass durch Variation der Substituenten  $R^{10}$  und  $R^{10'}$  über einen breiten Bereich die Racemoselektivität des Syntheseverfahrens nicht nachteilig beeinflusst wird, so dass durch geeignete Wahl dieser Substituenten entsprechend den gewählten Reaktionsbedingungen gezielt die Ausbeute der Synthese erhöht und verbessert werden kann.

Als Brückenglieder Y kommen die folgenden in Frage:





wobei  $\text{R}^{14}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_8\text{--C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder zwei Reste  $\text{R}^{14}$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und  $\text{M}^1$  gleich Silicium, Germanium oder Zinn ist.

Bevorzugte Brückenglieder Y sind Methylen  $-\text{CH}_2-$ , S, O,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ; ganz besonders bevorzugt sind die Y gleich und bedeuten Sauerstoff  $-\text{O}-$ .

Die Übergangsmetallkomplexe (II) werden im allgemeinen nach Methoden hergestellt, die dem Fachmann bekannt sind.

Als gut geeignet hat sich hierbei folgendes Vorgehen erwiesen, wobei in der Regel im Temperaturbereich von  $-78$  bis  $110^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zunächst bei ca.  $20^\circ\text{C}$

gearbeitet wird und die Reaktion dann durch Kochen am Rückfluss vervollständigt wird. Das Phenolderivat wird zunächst in einem Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert, zum Beispiel mit Natriumhydrid oder n-Butyllithium, und anschließend die Übergangsmetallverbindung, beispielsweise das Halogenid, wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des bis-THF-Adduktes, hinzugegeben. Nach erfolgter Umsetzung wird das Produkt in der Regel nach Abtrennung von Salzen durch Auskristallisieren erhalten.

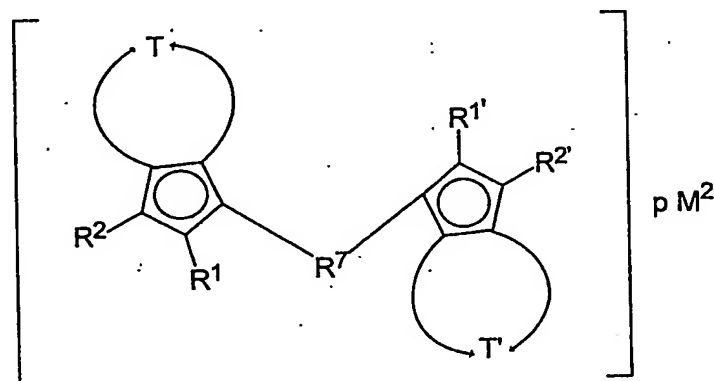
Die erfindungsgemäßen verbrückten Übergangsmetallkomplexe (II) enthalten in der Regel noch 1 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base, welche in der Regel über die Syntheseroute eingeschleppt wird. Als derartige Lewisbasen sind beispielsweise zu nennen Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) aber auch Amine wie TMEDA. Es ist aber auch möglich die Übergangsmetallkomplexe (II) Lewis-Basenfrei zu erhalten, beispielsweise durch Trocknung im Vakuum oder Wahl anderer Lösungsmittel bei der Synthese. Derartige Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe der Formel (I) werden durch Umsetzung der Übergangsmetallkomplexe (II) mit Cyclopentadienylderivaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle und anschließender Erhitzung des so erhaltenen Reaktionsgemisches, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalen oder Radikalbildnern, wie im folgenden beschrieben, hergestellt.

Vorzugsweise setzt man Übergangsmetallkomplexe (II) ein, in welchen M Zirkonium bedeutet und die Reste  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{10'}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{12'}$  die oben beschriebene, bevorzugte Bedeutung haben, und Y für Sauerstoff steht. Sehr gut geeignet sind Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethylphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenolat),

Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-ethoxyphenolat), Dichlorozirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-tert-butoxyphenolat), und die in den Beispielen genannten Zirkoniumbisphenolatverbindungen.

Als Cyclopentadienylderivate der Alkali- oder Erdalkalimetalle werden solche der Formel (III) verwendet:



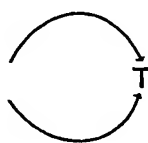
mit  
M<sup>2</sup>

ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, insbesondere von Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, oder Ba,

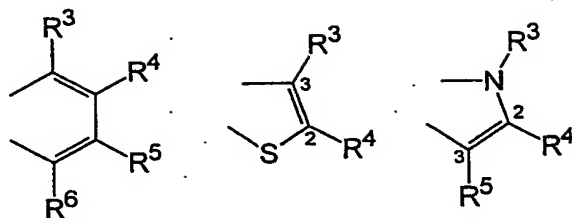
wobei

wobei

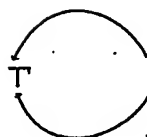
p = 1 für Be, Mg, Ca, Sr, Ba und  
p = 2 für Li, Na, K, Rb, Cs ist, und



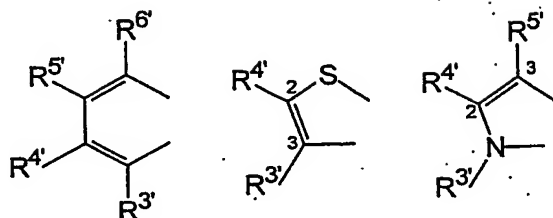
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^1', R^2', R^3', R^4', R^5', R^6',$

sind gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

- Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- $R^{13}$   $-OR^{13}$ ,  $-SR^{13}$ ,  $-N(R^{13})_2$ ,  $-P(R^{13})_2$ , oder  $Si(R^{13})_3$  mit gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können, und
- $R^7$  eine Gruppierung  $-[Z(R^{15})(R^{16})]_m$  ist, in der
- $Z$  gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,
- $R^{15}$ ,  $R^{16}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl
- $m$  für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind solche in welchen  $M^2$  Lithium, Natrium und insbesondere Magnesium bedeutet. Ferner sind solche Verbindungen der Formel (III) besonders bevorzugt in welchen  $M^2$  Magnesium ist, und die insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder deren heteroatomhaltige Analoga umfassen:

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen (III) sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden und außerdem

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)magnesium  
1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})magnesium

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)magnesium  
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)magnesium  
Ethandiylbis(1-indenyl)magnesium  
Ethandiylbis(2-methyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium  
Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium  
Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium  
Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)- (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) magnesium  
Dimethylgermandiylbis(2-meth-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) magnesium

Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) magnesium  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphtyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium  
sowie  
Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)-di-lithium  
1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)-di-lithium  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)-di-lithium  
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)-di-lithium  
Ethandiylbis(1-indenyl)-di-lithium  
Ethandiylbis(2-methyl-1-indenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)-di-lithium  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)-di-lithium

Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-di-lithium

Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)-di-lithium

Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphtyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium



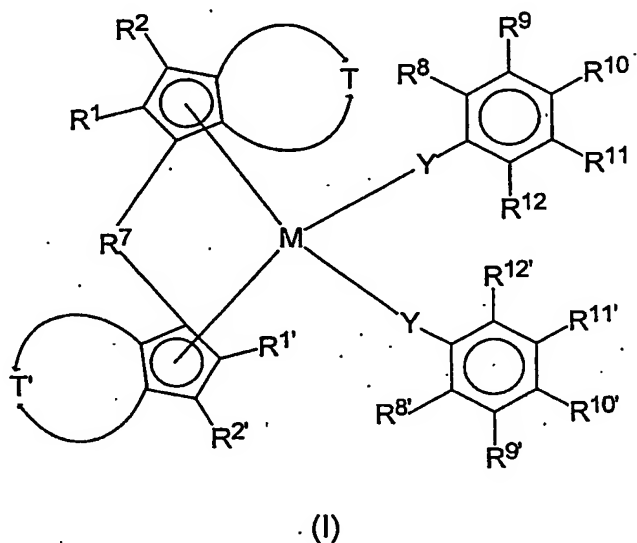
sowie die jeweiligen Lewis-Basenaddukte dieser vorstehend genannten Verbindungen mit beispielsweise THF, DME, TMEDA.

Derartige Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen (III) lassen sich nach literaturbekannten Methoden erhalten, beispielsweise durch die, vorzugsweise stöchiometrische, Umsetzung einer Organometallverbindung oder eines Hydrids des Alkali- oder Erdalkalimetalls mit dem entsprechenden Cyclopentadienyltyp-Kohlenwasserstoff. Geeignete Organometallverbindungen sind beispielsweise n-Butyllithium, Di-n-butylmagnesium oder (n,s)-Dibutylmagnesium.

Die Umsetzung der Übergangsmetallkomplexe (II) mit den Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen der Formel (III) findet üblicherweise in einem organischen Lösungs- oder Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem Lösungsmittelgemisch, welches ein Lewis-basisches Lösungsmittel enthält im Temperaturbereich von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 bis  $110^{\circ}\text{C}$  statt. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin.

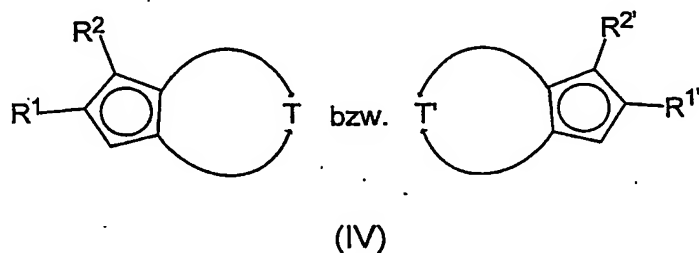
Gut geeignete Lösungsmittelgemische sind solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise 1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Das molare Verhältnis des Übergangsmetallkomplexes (I) zu dem Cyclopentadienylderivat von Alkali- oder Erdalkalimetallen (III) liegt üblicherweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1 : 1,2, vorzugsweise bei 1 : 1.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I)



die folgenden Schritte:

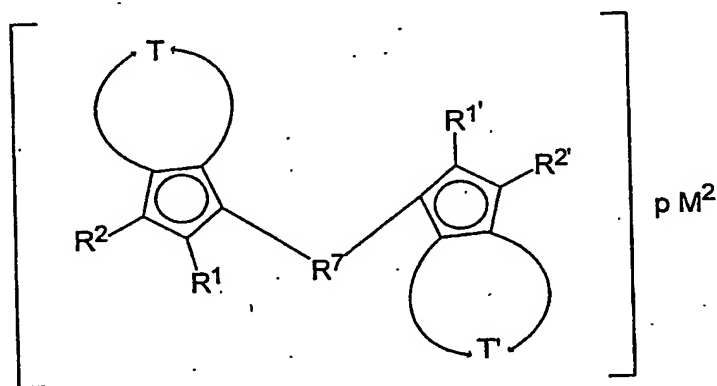
- a) Deprotonierung einer Verbindung gemäß Formel (IV)



mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels;

- b) Umsetzung der deprotonierten Verbindung (IV) mit einer Verbindung  $R^7Hal_2$ , wobei Hal für Halogen-substituenten wie F, Cl, Br oder I steht,

sowie anschließende nochmalige Deprotonierung mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels zur Verbindung der Formel (III)



(III)

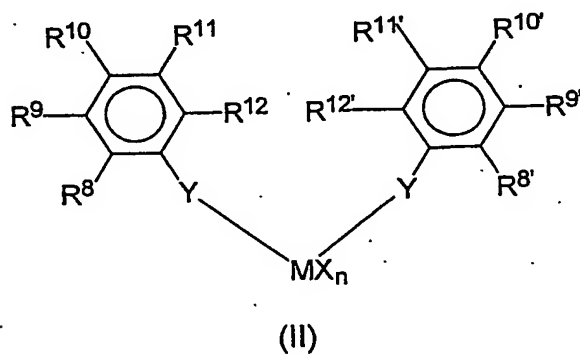
mit  
 $M^2$

wobei  
p

ein Alkali- oder Erdalkalimetallion,

1 ist wenn  $M^2$  ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn  $M^2$  ein Alkalimetallion ist, und  $R^7$  wie oben definiert ist;

c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel (III) mit einem Übergangsmetallkomplex der Formel (II)



(II)

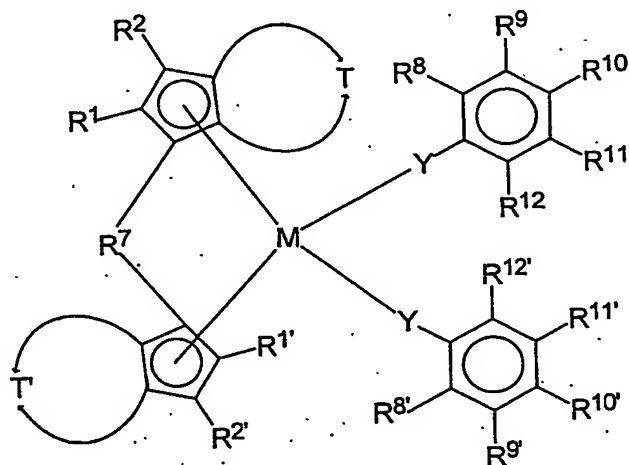
mit

X gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl,  
C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6  
bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>17</sup> oder -NR<sup>17</sup><sub>2</sub>, mit R<sup>17</sup> gleich oder  
verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl,  
n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M  
minus der Zahl 2 entspricht, und den übrigen Substituenten wie oben  
definiert,

wobei alle Substituenten und deren Vorzugsbereiche wie oben angegeben definiert  
sind.

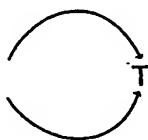
Geeignete Deprotonierungsmittel sind, wie bereits oben erwähnt, beispielsweise N-  
Butyllithium, tert.-Butyllithium, Natriumhydrid, Kalium-tert.-butoxid,  
Grignardreagenzien des Magnesiums, Magnesiumverbindungen wie insbesondere  
Di-n-Butylmagnesium, (n,s)-Dibutylmagnesium oder anderen geeigneten Erdalkali-  
oder Alkalimetallalkylverbindungen.

Die erfindungsgemäßen, racemischen Metallocenkomplexe sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel (I):

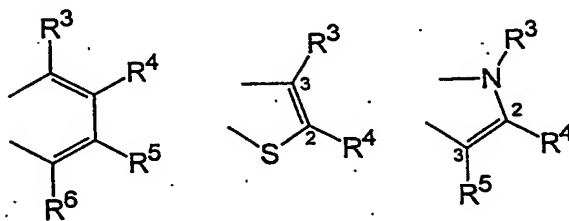


(I)

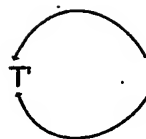
worin



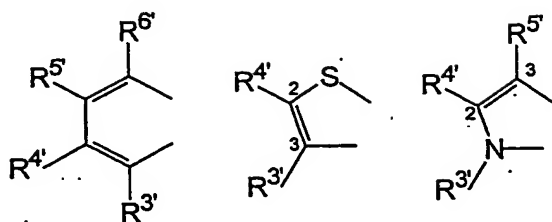
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



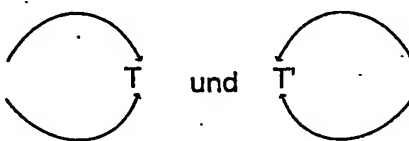
für eine zweibindige Gruppe wie



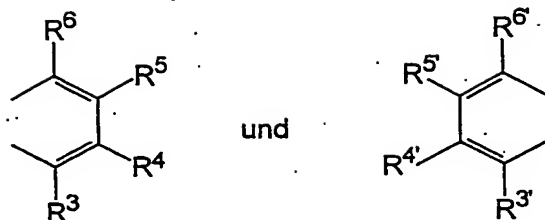
wobei die Substituenten dieselbe Bedeutung wie oben angegeben haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche in welchen M Titan, Hafnium und insbesondere Zirkonium bedeutet. Ferner sind Verbindungen der Formel (I) besonders bevorzugte Metallocene, in welchen ein Indenyltyp-Ringsystem vorliegt, welches in 2-Position unsubstituiert oder methylsubstituiert ist.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welchen



für



stehen und die Reste  $R^3$  bis  $R^6$  und  $R^{3'}$  bis  $R^{6'}$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen (I) sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden, insbesondere

Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat),

Dimethylsilylbis(2-methyl-1-indenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat),

Dimethylsilylbis(2-methyl-1-indenyl)zirkonium-bis(2,6-dimethylphenolat),

Dimethylsilylbis(2-methyl-1-indenyl)zirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-bromphenolat), oder

Ethandiylbis(1-indenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat),

und außerdem:

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl) zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)– (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)–zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl) zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)zirkonium– bis-(2,6-dimethylphenolat);



Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)- zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)- indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)- (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat); sowie

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)-(2-isopropyl- 4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,6-dimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl) zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)– (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)–zirkonium– bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl) zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)- zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)- indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)- (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat); sowie

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)-(2-isopropyl- 4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium- bis-(2,4,6-trimethylphenolat);

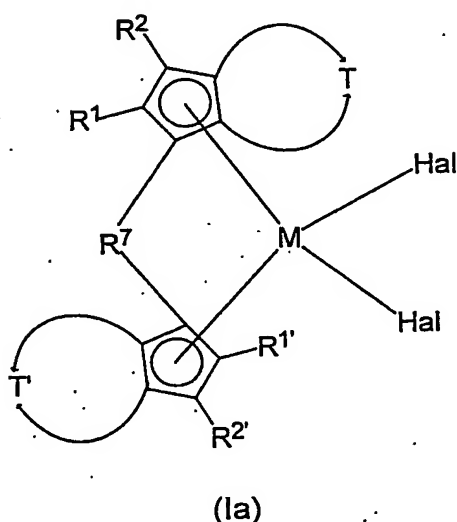
Die racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel (I), lassen sich im allgemeinen weiter modifizieren.

Insbesondere können beispielsweise die Phenolatliganden in dem Komplex (I) einzeln oder gemeinsam durch Substitution abgespalten und gegebenenfalls wiederverwendet werden. Geeignete Abspaltungs-(Substitutions-)methoden sind die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel (I) mit  $\text{SOCl}_2$ , Siliziumtetrachlorid, Methylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Aluminiumtrichlorid, Dialkylaluminiumchloride, Aluminiumsesquichloride, besonders bevorzugt Ethylaluminiumdichlorid, oder einer Brönsted-Säure wie Halogenwasserstoff, also HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, welche in der Regel in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF angewandt wird. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-Butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin.

Sehr gut geeignet sind Lewis-Base-haltige Lösungsmittelgemische aus Kohlenwasserstoffen und Ethern oder Aminen oder beidem, beispielsweise solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,01–50 mol-%, vorzugsweise 0,1–10 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Besonders gut eignen sich Carbonsäurehalogenide wie Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid, 2-Thiophenacetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Trimethylacetylchlorid, O-Acetylmandelsäurechlorid, 1,3,5-Benzenetricarboxylicacidchlorid, 2,6-Pyridincarbonsäurechlorid, tert-Butylacetylchlorid, Chloroacetylchlorid, 4-Chlorobenzolacetylchlorid, Dichloroacetylchlorid, 3-Methoxyphenylacetylchlorid, Acetylbromid, Bromoacetylbromid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid, als "Abspaltungsreagenz", wobei

diese in der Regel in den o.g. Lösungsmittel oder auch in Substanz verwendet werden.

Hierbei entsteht üblicherweise das der Formel (I) analoge Mono- oder Dihalogenid der Formel (Ia):



mit Hal gleich F, Cl, Br oder I.

Ein weiteres gut geeignetes Substitutionsverfahren ist die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I) mit Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri-C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium. Hierbei entsteht nach derzeitigem Kenntnisstand im allgemeinen die zu II analoge Organo-Verbindung (organische Reste anstelle des Biphenolats, z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl) und beispielsweise das Organo-Aluminiumbinaphtholat.

Bei den Spaltungsreaktionen werden die Komponenten üblicherweise im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, davon abhängig, ob ein mono- oder disubstituiertes Produkt erhalten werden soll.

Die Spaltungsreaktionen finden im allgemeinen unter Erhaltung der Stereochemie der Metallocenkomplexe statt, das bedeutet, es findet im allgemeinen keine Umwandlung der racemischen Form in die meso-Form der Metallocenkomplexe statt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es sehr selektiv die rac-Form von Metallocenkomplexe (I), wie auch der daraus gewinnbaren entsprechenden Dihalogenide (Ia) zugänglich macht. Besonders vorteilhaft lassen sich erfindungsgemäße Bisphenolatkomplexe vom Bisindenyl-Metallocentyp erhalten, welche in der Nachbarschaft des Brückenglieds  $R^7$  ( die sogenannte 2-Stellung) Wasserstoff oder einen von Wasserstoff verschiedenen Liganden haben.

Nach dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren sind die racemischen Metallocenkomplexe (I) unabhängig vom Vorliegen eines Substituenten in 2-Stellung am Indenylsystem selektiv zugänglich. Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine einfache Steuerung der Löslichkeit der resultierenden Produkte über die Wahl des Substituenten in 4-Position am Phenolatliganden ( $R^{10}$  bzw.  $R^{10'}$ ), wodurch die Isolierung der Produkte erleichtert und die Ausbeuten des Syntheseverfahrens gesteigert werden.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren racemoselektiv in einem sogenannten Eintopfverfahren durchgeführt werden kann. Eintopfverfahren wird vorliegend so verstanden, dass nach den einzelnen Verfahrensschritten keine Zwischenverbindungen eigens isoliert werden. Die weitere Umsetzung kann direkt mit den Umsetzungsproduktmischungen des vorangegangenen Schrittes erfolgen.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel (I) oder auch ihre, beispielsweise durch Substitution der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate der Formel (Ia) lassen sich als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Styrol, verwenden. Besonders vorteilhaft kommen sie zur Geltung bei der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Propylen, Styrol. Geeignete Katalysatoren oder Katalysatorsysteme, in welchen die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe als "Metallocenkomponente" fungieren können, werden üblicherweise mittels metalloceniumionenbildenden Verbindungen enthalten, wie beispielsweise in EP-A-0 700 935, Seite 7, Zeile 34 bis Seite 8, Zeile 21 und Formeln (IV) und (V) dort beschrieben. Weitere metalloceniumionenbildenden Verbindungen sind Alumoxan  $(\text{RAIO})_n$  wie Methylaluminoxan, oder auch Boraktivatoren.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel (I) oder ihre, beispielsweise durch Abspaltung der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate der Formel (Ia) lassen sich weiterhin als Reagenzien oder als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen in der stereoselektiven, insbesondere organischen Synthese verwenden. Beispielsweise seien genannt die stereoselektive Reduktionen oder stereoselektiven Alkylierungen von  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen oder  $\text{C}=\text{O}$ -,  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen.

### Beispiele

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der metallorganischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Die Herstellung der verbrückten Bisindenylliganden erfolgte nach den dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten üblichen Verfahren, zum Teil sind die verwendeten Bisindenyle auch kommerziell erhältliche Verbindungen. Die verwendete BuLi-Lösung hatte eine Konzentration von etwa 20 Gew.-% Butyllithium in Toluol (ca. 2,6 molar).

#### **Beispiel 1: Herstellung von Ethandiylbis(indenyl)zirkoniumbis(2,4,6-trimethylphenolat)**

##### **a) Herstellung $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$**

In einen trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 46,6 g (199,97 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  in 80 g Toluol suspendiert. Die Suspension wurde im Eisbad auf etwa 4°C abgekühlt, anschließend wurden tropfenweise 30,3 g THF langsam über den Tropftrichter zugesetzt. Die resultierende Suspension ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und eine Stunde rühren.

##### **b) Herstellung von $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$**

In einen trockenen, mit Inertgas gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 56,3 g (413,42 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol in 100 g Toluol und 29 g THF gelöst. Die



Lösung wurde im Eisbad auf etwa 4°C abgekühlt und anschließend wurden über 1 Stunde 124,3 ml BuLi-Lösung über den Tropftrichter zugesetzt. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und eine Stunde rühren.

c) Herstellung von  $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

Die Lösung aus Schritt a) wurde unter Stickstoff über eine Kanüle innerhalb von mehreren Minuten in die Suspension aus Schritt b) bei Raumtemperatur überführt. Die Reaktionsmischung wurde 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

d) Herstellung von  $\text{Li}_2[1,2\text{-Ethandiylobis(indenyl)}]$

In einen trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihals-Rundkolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 46,5 g (179,98 mmol) 1,2-Ethandiylobis(indenyl) in 80 g Toluol und 17,1 g THF suspendiert. Die Suspension wurde im Eisbad gekühlt und es wurden unter Rühren 112,5 g einer BuLi-Lösung innerhalb von 20 Minuten langsam zugetropft. Die resultierende Suspension wurde weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

e) Herstellung von  $1,2\text{-Ethandiylobis(indenyl)-Zr-(2,4,6-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Suspension aus Schritt c) wurde über eine Kanüle innerhalb von mehreren Minuten unter Stickstoff in die Suspension aus Schritt d) überführt. Die resultierende Suspension wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung zeigte die racemoselektive Bildung des Zielkomplexes an. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur über eine Kanüle auf einer Glasfilterfritte Nummer 4 in einen Rundkolben mit Hahn filtriert. Der Niederschlag wurde zweimal mit 40 g und 35 g Toluol gewaschen und das Filtrat anschließend unter verringertem Druck konzentriert. Es wurden 123 g Lösungsmittel entfernt. Bei Raumtemperatur kristallisierte der Komplex nach

mehreren Stunden aus. Der Niederschlag wurde filtriert, mit 5 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ergaben sich insgesamt 15,61 g der Zielverbindung in reiner rac-Form, wie mittels  $^1\text{H}$ -NMR festgestellt. Ausbeute: 52 %.

Elementaranalyse:

	berechnet:	gefunden:
C %	73,86	73,2
H %	6,2	6,2

### Beispiel 2: Herstellung von Dimethylsilylbis(indenyl)zirkonium(2,4,6-trimethylphenolat)

#### a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Herstellung erfolgt wie in Schritt a) von Beispiel 1 angegeben, die verwendeten Mengen betrugen 9,33 g  $\text{ZrCl}_4$  (40,03 mmol), 140 ml Toluol und 7 g THF.

#### b) Herstellung von $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

Die Herstellung erfolgte wie in Schritt b) von Beispiel 1 angegeben, die verwendeten Mengen waren: 10,90 g (80,04 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 140 ml Toluol, 5,77 g THF und 29,0 ml BuLi-Lösung.

#### c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Suspension aus Schritt a) wurde unter Stickstoff innerhalb von mehreren Minuten bei Raumtemperatur über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt c) überführt. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

#### d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Li}_2$

Dieser Reaktionsschritt wurde wie in Beispiel 1, d) ausgeführt. Die verwendeten Mengen waren 11,0 g (38,13 mmol) Dimethylsilylbis(indenyl) in 120 ml Toluol und 7 g THF. Zugesezt wurden 29 ml BuLi-Lösung, anschließend wurde die Mischung noch 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

e) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Zr}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff über eine Kanüle innerhalb von mehreren Minuten in die Suspension aus Schritt d) überführt. Die resultierende Suspension wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte eine racemoselektive Bildung des Komplexes an. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, 1 Stunde auf 80 °C erwärmt und anschließend über eine inertgasgefüllte Glasfilterfritte Nummer 4 unter Stickstoff in einen Rundkolben mit Hahn filtriert und das Filtrat unter verringertem Druck auf etwa 50 ml aufkonzentriert. Der Zielkomplex kristallisierte bei Raumtemperatur nach 12 Stunden aus und wurde durch Filtrieren isoliert, mit geringen Mengen Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden insgesamt 16,0 g des Zielkomplexes in der reinen rac-Form erhalten, Ausbeute: 64 %.

Elementaranalyse:

	berechnet:	gefunden:
C %	70,43	70,5
H %	6,22	6,5

**Beispiel 3: Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methyl-indenyl)zirkonium-bis(2,6-dimethylphenolat)**

a) Herstellung von  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})$

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1 a) angegeben, mit folgenden Mengen: 5,05 g (21,67 mmol)  $\text{ZrCl}_4$ , 90 ml Toluol und 4,0 g THF.

b) Herstellung von  $\text{Li}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})$

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1 b) angegeben, mit folgenden Mengen und Materialien: 5,29 g 2,6-Dimethylphenol, 100 ml Toluol, 4,0 g THF und 16,5 ml BuLi-Lösung.

c) Herstellung von  $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_2$

Die Suspension aus b) wurde unter Stickstoff innerhalb von mehreren Minuten bei Raumtemperatur über eine Kanüle in die weiße Suspension aus Schritt a) überführt. Die Reaktionsmischung wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

d) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Li}_2$

In einen trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 6,6 g (20,85 mmol) Dimethylsilylbis(2-methylindenyl) in 100 ml Toluol und 6,0 g THF suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 16 ml BuLi-Lösung langsam zugetropft. Die Suspension wurde weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

e) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Zr}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O})_2$

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff innerhalb mehrerer Minuten über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) überführt. Die resultierende Suspension wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, dass der Zielkomplex sich mit einem rac-meso-Verhältnis von etwa 13,5:1 gebildet hatte. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur weitere 4 Tage gerührt, anschließend auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt und unter Stickstoff auf einer Glasfilterfritte Nr.4

filtriert. Der Rückstand wurde bei 80 °C mit 120 ml Toluol gewaschen, und anschließend wurde das Filtrat unter verringertem Druck bei 40 °C auf etwa 50 ml eingeeengt. Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur kristallisierte der Komplex aus. Die Kristalle wurden filtriert, mit geringen Mengen Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ergaben sich insgesamt 11,33 g der Zielverbindung, Ausbeute 83 %.

#### **Beispiel 4: Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methylindenyl) zirkoniumbis-(2,4,6-trimethyl-phenolat)**

##### **a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{DME})$**

Die Synthese des Zirkonium DME-Adduktes wurde analog zu a) von Beispiel 1 durchgeführt. Anstelle von THF wurde DME verwendet. Die verwendeten Mengen betragen: 10,6 g (45,48 mmol) Zirkoniumtetrachlorid, 50,0 g Toluol, 5,7 g DME.

##### **b) Herstellung von $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$**

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1 b); die verwendeten Mengen waren: 12,4 g (91,05 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 47 g Toluol, 8, g DME anstelle von THF, sowie 28,3 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung.

##### **c) Herstellung von $(\text{DME})\text{Cl}_2\text{Zr}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$**

Die Suspension aus Schritt b) wurde unter Stickstoff innerhalb mehrerer Minuten bei Raumtemperatur über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt a) überführt. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

##### **d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Li}_2$**

Die Herstellung wurde wie in Schritt d) aus Beispiel 1 durchgeführt. Die verwendeten Mengen waren: 12,0 g Dimethylsilyl-2-methylindenyl, 44 g Toluol, 5,2 g DME und

25,7 ml BuLi-Lösung. Die Suspension wurde auf 60 °C erwärmt und 1h gerührt, anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

e) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Zr}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff innerhalb mehrerer Minuten über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) überführt. Die resultierende Suspension wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, dass die Zielverbindung in einem rac-meso-Verhältnis von etwa 20:1 gebildet wurde. Die Suspension wurde unter Stickstoff mit einer Glasfilterfritte Nr.3 in einen Rundkolben mit Hahn filtriert und der Filterkuchen mit 15 g Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend bei 40 °C auf etwa 60,8 g eingengt. 71 g Heptan wurden zugesetzt und 15 Minuten gerührt, wobei der Komplex kristallisierte.

Es wurde filtriert und mit 25 g Diisopropylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ergaben sich insgesamt 18,8 g (74 %) der Zielverbindung.

Elementaranalyse:

	berechnet:	gefunden:
C %	71,06	69,9
H %	6,56	6,8

**Beispiel 5: Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methylindenyl) zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat) ausgehend von 2-Methylinden im Eintopfverfahren**

a) Herstellung von  $\text{ZrCl}_4(\text{DME})_2$

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 4 a) angegeben. Die verwendeten Mengen waren 10,3 g (44,20 mmol)  $\text{ZrCl}_4$ , 52,0 g Toluol, 4,9 g DME.

b) Herstellung von  $\text{Li}(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 4 b) angegeben. Die verwendeten Mengen waren: 12,4 g (91,05 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 48 g Toluol und 4,8 g DME sowie 28,4 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung.

c) Herstellung von  $(\text{DME})\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{2,4,6-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie im Beispiel 4 c) angegeben aus den obigen Lösungen b) und a). Die resultierende Suspension wurde 0,5 Stunden gerührt.

d) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-ind})_2\text{Li}_2$

In einen trockenen Inertgas-gespülten Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 10,9 g (79,71 mmol) ml 2-Methylinden in 151 g Toluol und 8,3 g DME gelöst. Bei Raumtemperatur wurden 26,8 g einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung langsam innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Die resultierende Suspension wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 5,4 g Dichlordimethylsilan zugetropft und der Tropftrichter mit 2 g Toluol nachgespült. Die Mischung wurde auf 45 °C erwärmt und weitere 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden weitere 26,7 g BuLi-Lösung zugetropft und auf 60 °C erwärmt und 1,5 Stunden gerührt. Anschließend wurde abgekühlt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. GC- und  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse ergab 94 % des Liganden.

e) Herstellung der Zielverbindung

Die Suspension aus c) wurde unter Stickstoff innerhalb von mehreren Minuten über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) überführt. Die resultierende Lösung wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension über eine Kanüle auf einer Glasfilterfritte Nummer 3 unter Stickstoff in einen Rundkolben mit Hahn filtriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit je 10 g

Toluol gewaschen. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte die Bildung der Zielverbindung mit einem rac:meso-Verhältnis von etwa 20:1. Das Filtrat wurde bei  $40^\circ\text{C}$  auf etwa 80,6 g eingengt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 70 g Heptan zugesetzt, wobei der Komplex kristallisierte. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit 28 g Diisopropylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ergaben sich insgesamt 13,8 g (51 %) der Zielverbindung.

#### **Beispiel 6: Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-(2,6-dimethyl-4-bromphenolat)**

##### **a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{DME})$**

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 4 a) angegeben. Die verwendeten Mengen waren 5,70 g (24,46 mmol)  $\text{ZrCl}_4$ , 70 ml Toluol und 2,20 g DME.

##### **b) Herstellung von $\text{Li}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{O})$**

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 4 b) angegeben. Die verwendeten Mengen waren 9,83 g (49,08 mmol) 2,6-Dimethyl-4-Bromphenol, 70 ml Toluol, 4,40 g DME und 20,0 ml 20 Gew.-%ige BuLi-Lösung.

##### **c) Herstellung von $(\text{DME})_x\text{Cl}_2\text{Zr}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{O})_2$**

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 4 c) angegeben.

##### **d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Li}_2$**

In einem trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 7,74 g (24,45 mmol) Dimethylsilyl-bis-(2-methylindenyl) in 100 ml Toluol und 15 ml DME suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden innerhalb von 20 Minuten 20,0 ml einer 20



Gew.-%igen BuLi-Lösung langsam zugetropft. Anschließend wurde auf 60°C erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Schließlich wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt.

e) Herstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-ind})_2\text{Zr}(\text{2,6-Me}_2\text{-4-Br-C}_6\text{H}_2\text{O})_2$

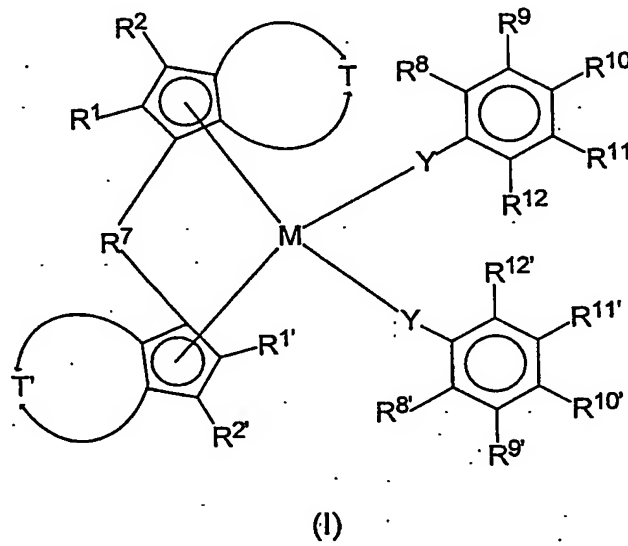
Die Suspension aus Schritt c) wurde über eine Kanüle innerhalb von mehreren Minuten in die Suspension aus Schritt d) überführt. Die resultierende Suspension wurde auf 40°C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Bildung der Zielverbindung mit einem rac:meso-Verhältnis von etwa 10:1. Die Suspension wurde auf 60 °C erwärmt und warm über eine Kanüle auf eine Glasfilterfritte Nummer 4 aufgebracht und in einen Rundhalskolben mit Hahn filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert, wobei etwa 150 ml des Lösungsmittels entfernt wurden. Der Kolben wurde mehrere Tage bei 0 °C aufbewahrt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde durch Filtration und Trocknung im Vakuum isoliert, wobei sich insgesamt 9,49 g (48 %) der reinen rac-Form der Zielverbindung ergaben.

Elementaranalyse:

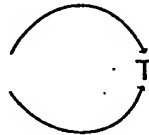
	berechnet:	gefunden:
C %	56,7	56,5
H %	4,8	4,8

## ANSPRÜCHE

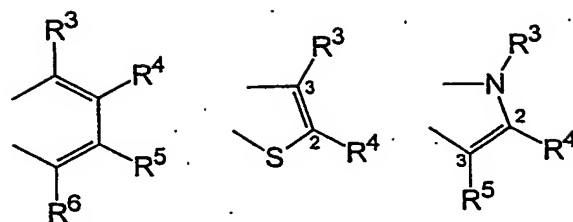
1. Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I)



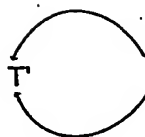
worin



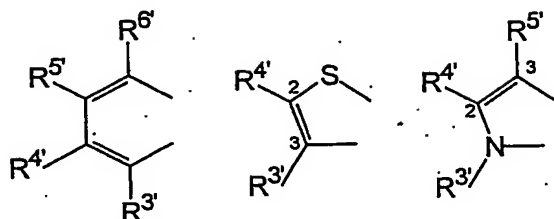
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{11'}$

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen

R<sup>13</sup>

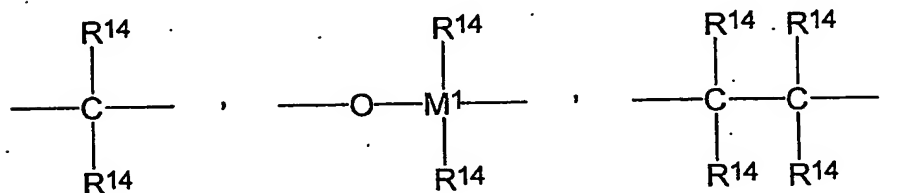
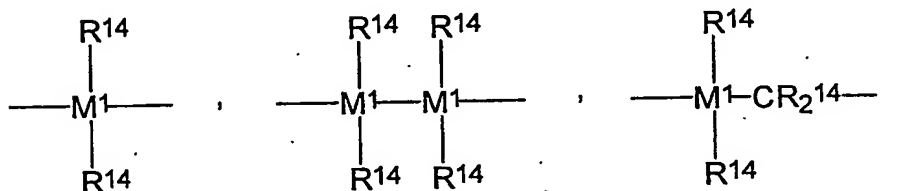
im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>13</sup>, -SR<sup>13</sup>, -N(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>, oder Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub> mit gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R<sup>8</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>12'</sup>

gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl,

Y

gleich oder verschieden



= BR<sup>14</sup>, = AIR<sup>14</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>14</sup>, = CO, = PR<sup>14</sup> oder = P(O)R<sup>14</sup> ist,

wobei

R<sup>14</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden

Atomen einen Ring bilden, und

$M^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist,

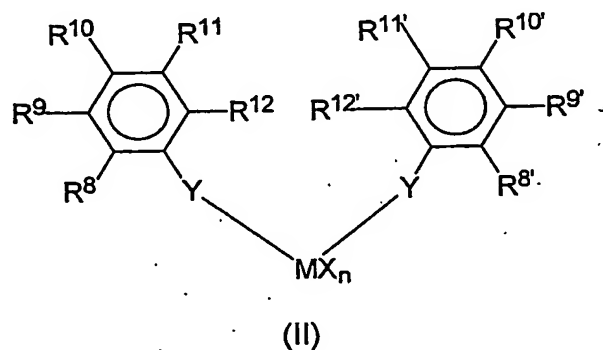
$R^7$  eine Gruppierung  $-[Z(R^{15})(R^{16})]_m-$  ist, in der

$Z$  gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

$R^{15}, R^{16}$  für Wasserstoff,  $C_1-$  bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3-$  bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6-$  bis  $C_{15}$ -Aryl

$m$  für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht, und

durch Umsetzen eines Übergangsmetallkomplexes der Formel (II)

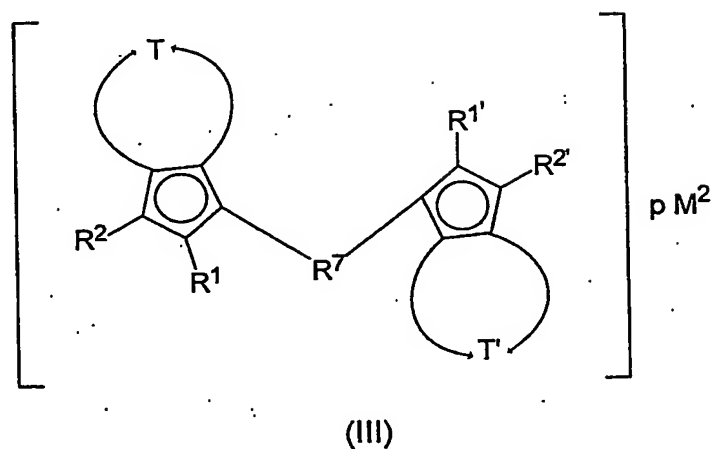


mit  
X

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1-$  bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-$  bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $-OR^{17}$  oder  $-NR^{17}_2$ , mit  $R^{17}$  gleich oder verschieden  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

mit Cyclopentadienylderivaten der Formel (III)



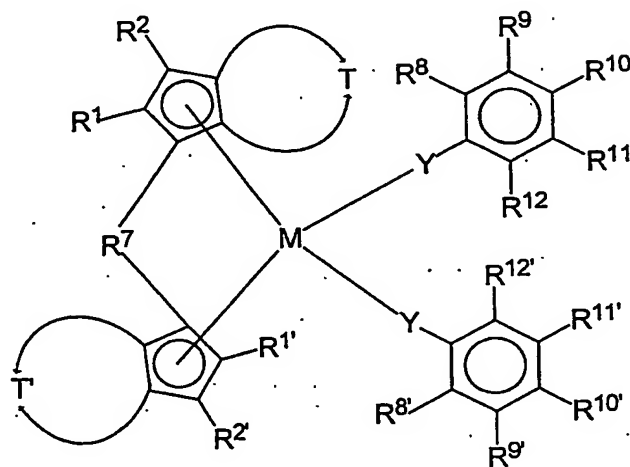
mit  $M^2$  ein Alkali- oder Erdalkalimetallion,

wobei

p 1 ist wenn  $M^2$  ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn  $M^2$  ein Alkalimetallion ist, und die Substituenten wie oben definiert sind,

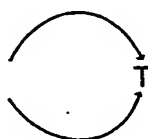
und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von  $-78$  bis  $+250^\circ\text{C}$ .

2. Verfahren nach Anspruch 1, zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I)

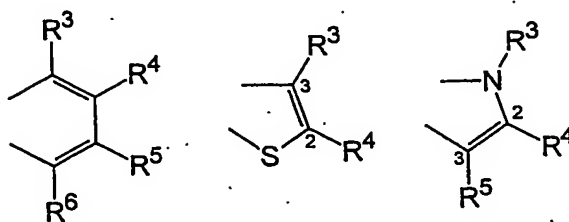


(I)

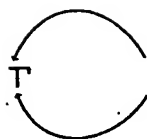
worin



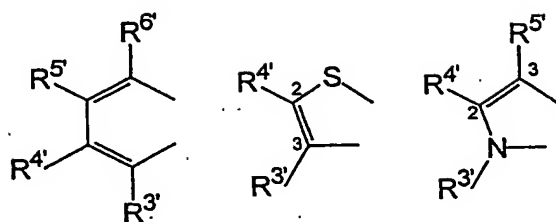
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

**M** Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{11'}$

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $-OR^{13}$ ,  $-SR^{13}$ ,  $-N(R^{13})_2$ ,  $-P(R^{13})_2$ , oder  $Si(R^{13})_3$  mit

$R^{13}$

gleich oder verschieden,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

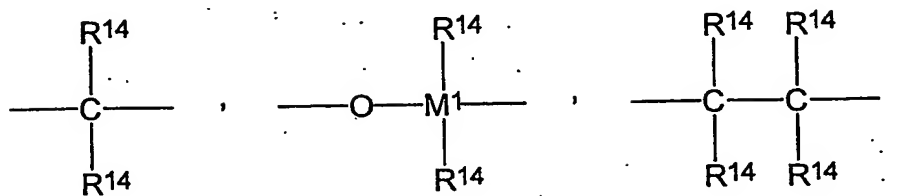
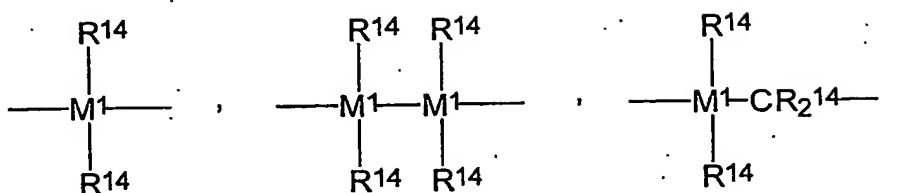
$R^8, R^{12}, R^8, R^{12'}$

gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,



Y

gleich oder verschieden



= BR<sup>14</sup>, = AlR<sup>14</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>14</sup>, = CO,  
= PR<sup>14</sup> oder = P(O)R<sup>14</sup> ist,

wobei

R<sup>14</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>14</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M<sup>1</sup>

Silicium, Germanium oder Zinn ist,

R<sup>7</sup>

eine Gruppierung -[Z(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)]<sub>m</sub>- ist, in der

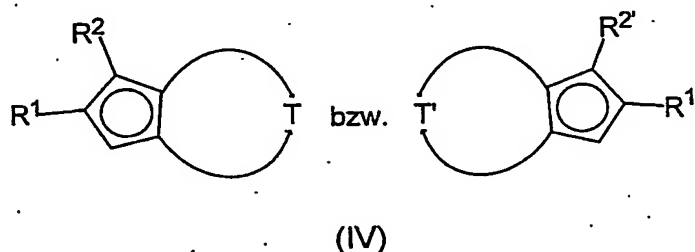
Z gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

$R^{15}, R^{16}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, und

m für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht,

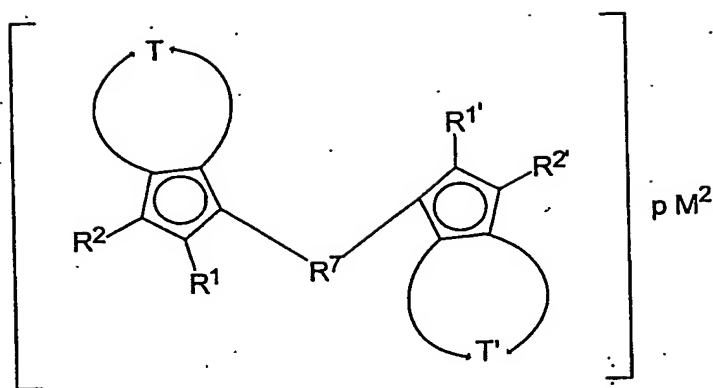
umfassend die folgenden Schritte:

a) Deprotonierung einer Verbindung gemäß Formel (IV)



mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels;

b) Umsetzung der deprotonierten Verbindung (IV) mit einer Verbindung  $R^7Hal_2$ , wobei Hal für Halogen-Substituenten wie F, Cl, Br oder I steht, sowie anschließende nochmalige Deprotonierung mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels zur Verbindung der Formel (III)



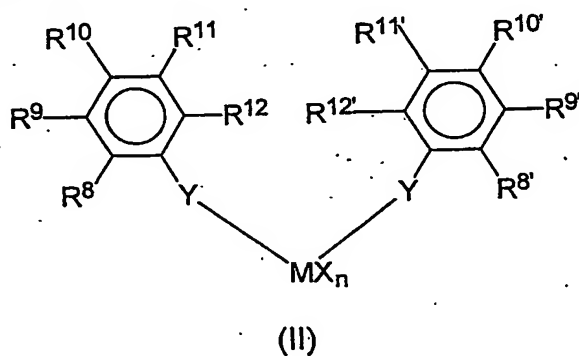
mit  
 $M^2$

wobei  
p

ein Alkali- oder Erdalkalimetallion,

1 ist wenn  $M^2$  ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn  $M^2$  ein Alkalimetallion ist, und  $R^7$  wie oben definiert ist;

c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel (III) mit einem Übergangsmetallkomplex der Formel (II)

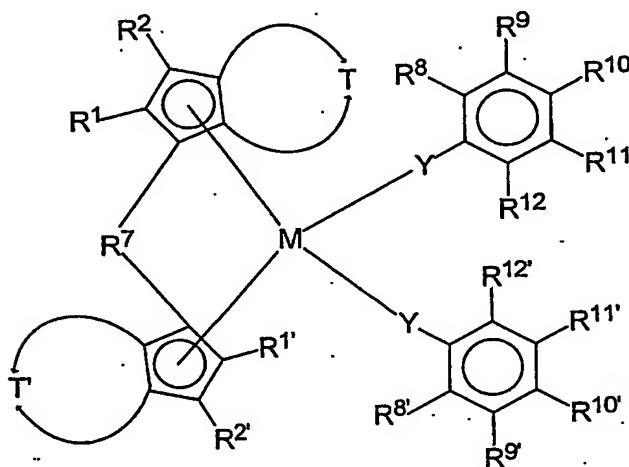


mit  
X

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6

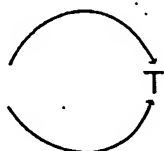
bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $-\text{OR}^{17}$  oder  $-\text{NR}^{17}_2$ , mit  $\text{R}^{17}$  gleich oder verschieden  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Aryl,  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl, eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht, und den übrigen Substituenten wie oben definiert.

### 3. Racemischer Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I)

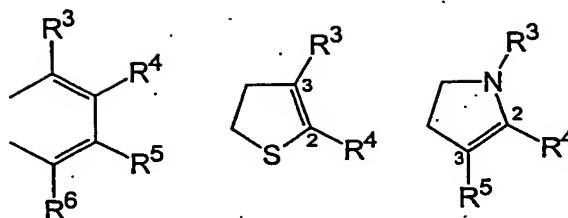


(I)

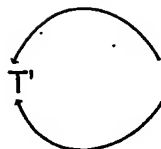
worin



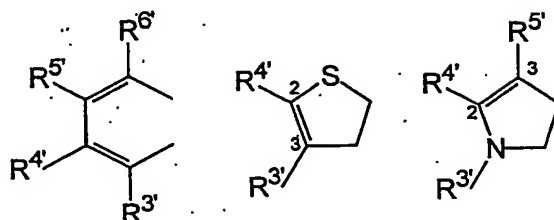
für eine zweibindige Gruppe wie



steht und



für eine zweibindige Gruppe wie



steht, und die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{9'}, R^{10'}, R^{11'}$

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann –,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-

Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>13</sup>, -SR<sup>13</sup>, -N(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>, -P(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>, oder Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>13</sup>

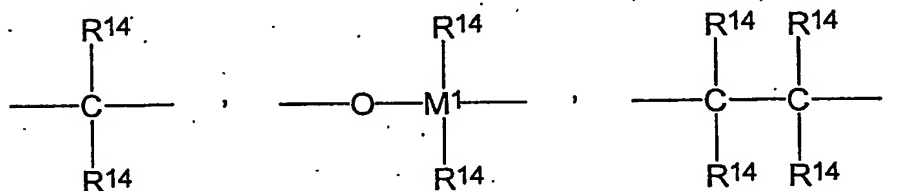
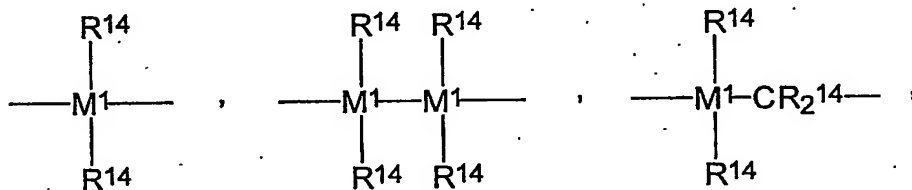
gleich oder verschieden, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R<sup>8</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>12'</sup>

gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl,

Y

gleich oder verschieden



= BR<sup>14</sup>, = AlR<sup>14</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>14</sup>, = CO, = PR<sup>14</sup> oder = P(O)R<sup>14</sup> ist,

wobei

R<sup>14</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl

bedeuten, oder wobei zwei Reste  $R^{14}$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

$M^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist,

$R^7$  eine Gruppierung  $-[Z(R^{15})(R^{16})]_m-$  ist, in der

$Z$  gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

$R^{15}, R^{16}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,

und

$m$  für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht.

4. Verfahren oder Komplex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substituenten  $R^8$ ,  $R^8$  und  $R^{12}$ ,  $R^{12}$  gleich sind und aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl, besonders bevorzugt Methyl, ausgewählt sind.

5. Verfahren oder Komplex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substituenten  $R^1$  und  $R^1$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Methyl stehen.

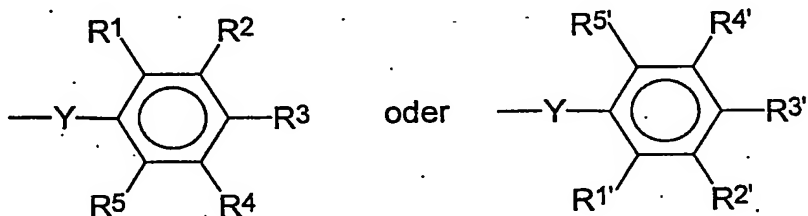
6. Verfahren oder Komplex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die  $Y$  gleich sind und Sauerstoff bedeuten.

7. Verfahren oder Komplex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass M Zirkonium ist.

8. Verfahren oder Komplex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $M^2$  Magnesium oder Lithium ist.

9. Verfahren oder Komplex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $R^7$  eine Dimethylsilylgruppe oder eine Ethandiylgruppe ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem weiteren Schritt die Verbindung gemäß Formel (I) mit geeigneten Abspaltungsreagenzien, unter Substitution mindestens einer der Gruppen



mit Halogensubstituenten wie F, Cl, Br oder I, oder mit linearen, verzweigten oder cyclischen  $C_{1-10}$ -Alkylsubstituenten.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Abspaltungsreagenzien ausgewählt sind aus aliphatischen und aromatischen Carbonsäurehalogeniden wie Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid, 2-Thiophenacetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Trimethylacetylchlorid, O-Acetylmandelsäurechlorid, 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid, 2,6-Pyridincarbonsäurechlorid, tert.-Butylacetylchlorid, Chloroacetylchlorid,



4-Chlorobenzacetylchlorid, Dichloroacetylchlorid, 3-Methoxyphenylacetylchlorid, Acetylbromid, Bromoacetylbromid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid,  $\text{SOCl}_2$ , Siliciumtetrachlorid, Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri- $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylaluminium, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, oder Dialkylaluminiumchloride, Aluminiumsesquichloride, Methylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Aluminiumtrichlorid oder Ethylaluminiumdichlorid, und Kombinationen davon.

12. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Abspaltungsreagenzien HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, in Substanz oder als Lösung in Wasser, oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, DME oder THF verwendet werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1,2 oder 4 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Deprotonierungsmittel aus N-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Natriumhydrid, Kalium-tert.-butoxid, Grignardreagenzien des Magnesiums, oder Magnesiumverbindungen wie insbesondere Di-n-Butylmagnesium, (n,s)-Dibutylmagnesium oder anderen geeigneten Erdalkali- oder Alkalimetallalkylverbindungen ausgewählt ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1,2 oder 4 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass während der Ausführung des Verfahrens keine Zwischenverbindungen isoliert werden.

15. Komplex nach Anspruch 3, insbesondere Dimethylsilylbis-(1-indenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat), Dimethylsilylbis(2-methyl-1-indenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat), Dimethylsilylbis(2-methyl-1-indenyl)zirkonium-bis(2,6-dimethylphenolat), Dimethylsilylbis(2-methyl-1-

indenyl)zirkonium-bis(2,6-dimethyl-4-bromphenolat), oder Ethandiylbis(1-indenyl)zirkonium-bis(2,4,6-trimethylphenolat).

16. Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen nach einem der Ansprüche 3 bis 9 oder 15 als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von Übergangsmetallkomplexen mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von  $-78$  bis  $250^{\circ}\text{C}$ , die entsprechenden Metallocenkomplexe selbst sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.